

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-307388

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/022
 G08F 2/46
 G03F 7/004
 G03F 7/033
 G03F 7/039
 H01L 21/027
 H01L 21/768

(21)Application number : 09-115846

(71)Applicant : JSR CORP

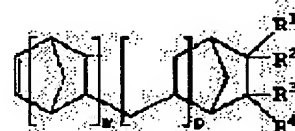
(22)Date of filing : 06.05.1997

(72)Inventor : OGASAWARA SHOJI
 SUZUKI MASAMUTSU
 NISHIMURA ISAO
 ENDO MASAYUKI

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the radiation sensitive resin composition superior in various performances, such as electric nonconductance, flatness, heat resistance, transparence, and resistance to chemicals, and capable of easily forming a patternwise thin film low in dielectric constant by incorporating a 1,2-quinonediazido compound and a cross-linking agent capable of reacting with a specified resin and forming bridges between each resin molecule.

SOLUTION: This radiation sensitive resin composition contains (A) an alkali-soluble cyclic polyolefin resin, (B) the 1,2quinonediazido compound, and (C) the cross-linking agent having a functional group capable of forming bridges between each molecule of the resin (A). The resin (A) can be embodied by the hydrolyzate of the ring-opening polymer or copolymer or the like made from a monomer represented by the formula in which each of R¹ and R³ is, independently, an H atom or a hydrocarbon group or a polar group except a hydrocarbon group; and each of (m) and (p) is an integer of 0-3.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

01.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-307388

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/022		G 0 3 F 7/022
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004 5 0 3 Z
7/033		7/033
7/039	5 0 1	7/039 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-115846

(22) 出願日 平成9年(1997)5月6日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 小笠原 昭二

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 鈴木 正睦

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 西村 功

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性などの諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 [A] アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂、[B] 1,2-キノンジアジド化合物および [C] 樹脂 [A] と反応して樹脂 [A] 間に架橋を形成しうる官能基を有する架橋剤を含有する感放射線性樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂、[B] 1,2-キノンジアジド化合物 および [C] 樹脂 [A] と反応して樹脂 [A] 間に架橋を形成しうる官能基を有する架橋剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、電子部品に用いられる保護膜などを形成するための材料、または層間絶縁膜、特に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの層間絶縁膜を形成するための材料として好適な低誘電性の感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品には、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための絶縁膜などが設けられている。また、薄膜トランジスタ（以下、「TFT」と記す。）型液晶表示素子や集積回路素子には、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が設けられている。

【0003】 しかし、従来知られている電子部品用の熱硬化型絶縁膜形成用の材料を用いて例えば層間絶縁膜を形成する場合には、必要とするパターン形状の層間絶縁膜を得るための工程数が多くしかも十分な平坦性を有する層間絶縁膜が得られないという問題があるため、パターンニング可能な感光性絶縁膜形成材料の開発が求められてきた。また、近年、配線やデバイスの高密度化にともない、これらの材料に低誘電性が求められるようになってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性などの諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、感光性、感光後のアルカリ水溶液による現像性、得られる膜の耐熱性、耐溶剤性および透明性を良好に維持しつつ、得られる膜の低誘電化を図るという困難な問題を克服して、上記の如き本発明の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるう。

【0005】

【発明を解決するための手段】 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、[A] アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂、[B] 1,2-キノンジアジド化合物および [C] 樹脂 [A] と反応して樹脂 [A] 間に

2

架橋を形成しうる官能基を有する架橋剤を含有することとを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0006】 以下、まず本発明に係る感放射線性樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。なお、本発明で「放射線」という語は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、γ線、シンクロトン放射線、プロトンビーム線などを含む概念で用いられる。

【0007】 本発明に用いられるアルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂としては、次のような重合体の加水分解物を挙げることができる。

①下記式（1）で表される単量体（以下、特定単量体という）の開環（共）重合体、

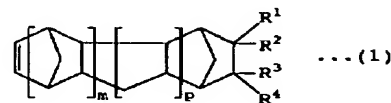
②特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体、

③前記開環（共）重合体の水素添加重合体、

<特定単量体>

【0008】

【化1】



【0009】 式中、R¹およびR³は、互いに独立に水素原子または炭化水素基であり、R²およびR⁴は、互いに独立に水素原子、炭化水素基または炭化水素基以外の極性基であり、mは0～3の整数であり、そしてpは0～3の整数である。但し、R²およびR⁴の少なくとも一つは炭化水素以外の極性基である。

【0010】 上記式（1）で表される特定単量体のうち、好ましいのは、式中、R¹およびR³は、互いに独立に水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、R²およびR⁴の少なくとも一つは炭化水素基以外の極性基であり、mは0～3の整数であり、そしてpは0～3の整数であるものである。好ましくはm+pが0～4、特に好ましくは0～2、就中、1のものである。特定単量体のうち、極性基が特に式—(CH₂)_nCOORで表される特定の極性基である特定単量体は、得られる感放射線性樹脂組成物の感度が特に良好となり好ましい。上記の特定の極性基を示す式において、Rは炭素数1～12の炭化水素基、好ましくはアルキル基である。また、nは通常、0～5である。

【0011】 上記式（1）で表わされる特定単量体の具体例としては、次のような化合物が挙げられる。5-アセトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-アセトキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.

3

1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-メチル-8-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン。これらのうち、感度、誘電率のバランスが良い感放射線性樹脂組成物を与える8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセンが特に好ましい。

【0012】<共重合性単量体>アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂としては、上記の特定単量体を単独で開環重合させた単独重合体でもよいが、当該特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させた共重合体でもよい。この場合に使用される共重合性単量体としては、未置換のシクロオレフィンあるいは炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基またはハロゲン原子で置換されたシクロオレフィンが好ましく用いられる。これらのうち、シクロオレフィン部分の炭素数が4~20のものが好ましく、5~21のものがより好ましい。また、シクロオレフィン部分はモノー、ビー、トリー、テトラー、ペンターまたはヘキサシクロ体であるものが好ましい。

【0013】かかる共重合性単量体の具体例としては、ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] - 8-デセン、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、ペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] - 4-ペンタデセン、ペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] - 3-ペンタデセン、トリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] - 3-ウンデセン、5-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、エチルテトラシクロドデセン、6-エチリデン-2-テトラシクロドデセン、トリメタノオクタヒドロナフタレン、ペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] - 3-ヘキサデセン、ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1

4

1^{2,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] - 4-エイコセン、ヘプタシクロ [8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] - 5-ヘンエイコセン、

【0014】5-エチリデンビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、8-エチリデンテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、5-フェニルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、8-フェニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、5-フルオロビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-フルオロメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-トリフルオロメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-ペンタフルオロエチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,5-ジフルオロビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジフルオロビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,5-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,5,6-トリフルオロビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,5,6-トリス(フルオロメチル)ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,5,6,6-テトラフルオロビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,5,6,6-テトラキス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,5-ジフルオロ-6,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジフルオロ-5,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,5,6-トリフルオロ-5-トリフルオロメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-iso-プロピル-6-トリフルオロメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-クロロ-5,6,6-トリフルオロビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジクロロ-5,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,5,6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,5,6-トリフルオロ-6-ヘプタフルオロプロポキシビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、

【0015】8-フルオロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-フルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-ジフルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、8,8-ジフルオロテ

ラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 8-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 8, 9-トリス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 8, 9, 9-テトラフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 8, 9, 9-テトラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロ i s o -プロピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}] -3-ドデセン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] -3-ドデセン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどを挙げることができる。

【0016】さらにポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を含む不飽和炭化水素系ポリマーなども、ここに云う共重性単量体として使用することができる。この場合、共重合体は、かかるポリマーの存在下に特定単量体を開環重合させることにより製造される。

【0017】(不飽和二重結合含有化合物) 飽和共重合体である環状オレフィン系重合体を得るために、前記特定単量体と共に使用される不飽和二重結合含有化合物としては、炭素数2~12、好ましくは2~8のオレフィン系化合物が用いられる。かかる化合物としては、例え

ばエチレン、プロピレンおよびブテンを挙げることができる。

【0018】<重合触媒>本発明において、アルカリ可溶性環状ポリオレフィン化合物である上記開環 (共) 重合体①および開環共重合体②を製造する際の開環重合反応はメタセシス触媒の存在下に行われる。このメタセシス触媒は、(a) W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表IA族元素 (例えばLi、Na、Kなど)、IIA族元素 (例えばMg、Caなど)、IIIB族元素 (例えばZn、Cd、Hgなど)、IIIA族元素 (例えばB、Alなど)、IVA族元素 (例えばSi、Sn、Pbなど) あるいはIVB族元素 (例えばTi、Zrなど) を含有し且つ少なくとも1つの当該元素-炭素結合および/または当該元素-水素結合を有する化合物との組合せからなる触媒である。またこの場合に触媒の活性を高めるために、後述の添加剤(c)を含有するものであってもよい。

(a) 成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、WCl₆、MoCl₅、ReOCl₃など特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。(b) 成分の具体例としては、n-C₄H₉Li、(C₂H₅)₃Al、(C₂H₅)₂AlCl、(C₂H₅)_{1.5}AlCl_{1.5}、(C₂H₅)AlCl_{1.2}、メチルアルモキサン、LiHなど特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。添加剤である(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などを好適なものとして挙げることができるが、更に特開平1-240517号公報に示される化合物を使用することもできる。

【0019】メタセシス触媒の使用量は、上記(a)成分と単量体とのモル比で「(a)成分:単量体」が、通常1:500~1:50,000となる範囲、好ましくは1:1,000~1:40,000となる範囲とされる。(a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で(a)成分:(b)成分が1:1~1:50、好ましくは1:2~1:30の範囲とされる。(a)成分と

(c)成分との割合は、モル比で(c)成分:(a)成分が0.005:1~15:1、好ましくは0.05:1~7:1の範囲とされる。

【0020】<開環重合反応用溶媒>上記開環重合反応において用いられる溶媒(分子量調節剤溶液を構成する溶媒、単量体および/またはメタセシス触媒の溶媒)としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類;シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類;ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素;クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロ

ロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカンまたはハロゲン化アリアル化合物：酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類；およびジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができ、これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量としては、「溶媒：単量体（重量比）」が、通常1：1～10：1となる量とされ、好ましくは1：1～5：1となる量とされる。

【0021】＜分子量調節剤＞開環重合体①および②の分子量の調節は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節するのが特に好ましい。好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどのα-オレフィン類およびスチレンを挙げることができる。これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。分子量調節剤の使用量としては、開環重合反応に供される単量体1モルに対して好ましくは0.005～5.0モル、より好ましくは0.02～2.5モルとされる。

【0022】本発明で用いられる環状オレフィン系重合体の分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量（Mn）は2,000～30,000、重量平均分子量（Mw）（以下、単に数平均分子量、重量平均分子量という）は5,000～100,000の範囲のものが好適である

【0023】＜水素添加触媒＞以上のようにして得られた開環重合体は、水素添加触媒を用いて水素添加でき、上記水素添加重合体③を与える。水素添加反応は、通常の方法、すなわち、開環重合体①、②の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを0～200℃、好ましくは20～180℃で作用させることによって行われる。水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が公知である。

【0024】不均一系触媒としては、例えばパラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、例えばカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を例として挙げることができる。また、均一系触媒としては、例えばナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オク

テン酸コバルト／n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムなどを挙げることができる。これらの触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。

【0025】これらの水素添加触媒は、開環重合体：水素添加触媒の（重量比）が、1：1×10⁻⁶～1：2となる割合で使用される。このように、水素添加することにより得られる水素添加重合体③は優れた熱安定性を有するものとなり、製品としての使用時の加熱によってはその特性が劣化することはない。ここに、水素添加率は、通常50%以上、好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上である。

【0026】＜加水分解＞上記①～③の如き（共）重合体を加水分解することにより、アルカリ可溶性の環状ポリオレフィン系樹脂を得ることができる。加水分解の方法には特に制限はなく、通常のアルカリおよび酸加水分解が使用できる。

【0027】反応溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；

【0028】ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒が挙げられる。N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリド

ン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、水などの溶媒を単独あるいは混合して用いることができる。重合体の加水分解率は、反応温度、反応時間、酸、アルカリ量を調整することで任意に変更することができる。

【0029】[B] 1,2-キノンジアジド化合物
本発明で用いられる1,2-キノンジアジド化合物としては、ヒドロキシ化合物と1,2-キノンジアジドスルホン酸とのエステル化物が用いられる。この1,2-キノンジアジド化合物としては、ヒドロキシ化合物の水酸基の全てまたは一部が1,2-キノンジアジドスルホン酸でエステル化された化合物を用いることができ、具体的にヒドロキシ化合物の水酸基の20~100%が1,2-キノンジアジドスルホン酸でエステル化された化合物を用いることができる。

【0030】このような1,2-キノンジアジド化合物の具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、トリヒドロキシベンゾフェノンと1,2-キノンジアジドスルホン酸とのエステル化物；

【0031】2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなど、

ド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物；

【0032】2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ペンタヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物；

【0033】2,4,6,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,4,5,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,4,5,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ヘキサヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物；

【0034】ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ビスジヒドロキシフェニルメタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物；ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ビスヒドロキシフェニルメタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物；トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、トリヒドロキシフェニルメタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物；

【0035】1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなど、

ルホン酸エステルなどの、トリヒドロキシフェニルエタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ビストリヒドロキシフェニルメタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;

【0036】2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ビストリヒドロキシフェニルプロパンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、トリス(ジメチルヒドロキシフェニル)フェニルプロパンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;

【0037】4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ヒドロキシフェニルメチルエチルフェニルエチリデンビスフェノールと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ビス(ジメチルヒドロキシフェニル)ヒドロキシフェニルメタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、テトラメチルスピロインデンヘキサノールと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;2,2,4-トリメチル-7,2',

4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、トリメチルトリヒドロキシフラバンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物が挙げられる。

【0038】これらのうち、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどが好ましく用いられる。これらの1,2-キノンジアジド化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0039】上記のような1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類は、例えば1,2-キノンジアジドスルホン酸のハロゲン化物を、塩基触媒の存在下で、対応するヒドロキシ化合物でエステル化させることにより得られる。このようなエステル化反応においては、ヒドロキシ化合物の全水酸基に対して、1,2-キノンジアジドスルホン酸のハロゲン化物を通常10~120モル%用いることが望ましい。これら1,2-キノンジアジド化合物[B]は、重合体[A]100重量部に対して好

ましくは5～100重量部、より好ましくは10～50重量部含んでいることが望ましい。

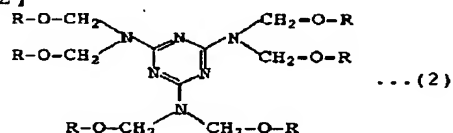
【0040】感放射線性樹脂組成物中の1,2-キノンジアジド化合物の量が、重合体[A]100重量部に対して5重量部未満であると、該組成物から形成される塗膜は放射線照射部と放射線未照射部との溶解度差が小さくなって現像によるパターンニングが困難になることがあり、一方100重量部を超えると、短時間の放射線照射では1,2-キノンジアジド化合物が充分に分解されず、感度が低下してしまうことがある。

【C】樹脂[A]と反応して樹脂[A]間に架橋を形成しうる官能基を有する架橋剤

樹脂[A]と反応して樹脂[A]間に架橋を形成しうる官能基を有する架橋剤としては、下記式(2)で表わされるメラミン類(以下、「メラミン類」という。)、下記式(3)で表させるグリコールウリル類および分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するラジカル重合性を有さない化合物を好ましいものとして挙げられる。

【0041】

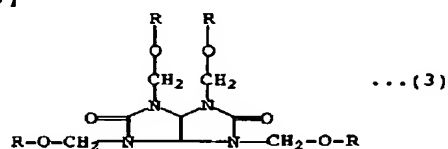
【化2】



【0042】【式中、6個のRは、同一または異なり、アルキル基、好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基である】で示されるN, N, N', N', N'', N'''-(ヘキサアルコキシメチル)メラミンなどのアルコキシメチル化メラミン。

【0043】

【化3】



【0044】【式中、4個のRは、同一または異なり、式(2)の定義と同じである】で示されるN, N', N'', N'''-(テトラアルコキシメチル)グリコールウリルなどのアルコキシメチル化グリコールウリル。メラミン類としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサブチロールメラミン、部分メチロール化メラミンおよびそのアルコキシアルキル化メラミン、テトラメチロールベンゾグアナミン、部分メチロール化ベンゾグアナミンおよびそのアルキル化体などを挙げることができる。これらのうちアルコキシアルキル化メラミンが好ましく、特にアルコキシメチル化メラミンが好ましい。

【0045】これらのメラミン類およびグリコールウリ

ルの使用量は、アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂[A]100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは5～50重量部である。添加量が1重量部未満のときは系の架橋が不十分で、パターンニングが困難となり易くなる。また、100重量部を超えると組成全体のアルカリ溶解性が高くなりすぎるため、現像後の残膜率が低下するという問題が起こり易くなる。

【0046】分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するラジカル重合性を有さない化合物としては、例えばエピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)などのビスフェノールA型エポキシ樹脂;エピコート807(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)などのビスフェノールF型エポキシ樹脂;エピコート152、同154(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)、EPPN201、同202(商品名;日本化薬(株)製)などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂;EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027(商品名;日本化薬(株)製)、エピコート180S75(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂;エピコート1032H60、同XY-4000(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)などのポリフェノール型エポキシ樹脂、CY-175、同177、同179、アラルダイトCY-182、同192、184(商品名;チバーガイギー(株)製)、ERL-4234、4299、4221、4206(商品名;U.C.C社製)、ショーダイン509(商品名;昭和電工(株)製)、エピクロン200、同400(商品名;大日本インキ(株)製)、エピコート871、同872(商品名;油化シェルエポキシ(株)製)、ED-5661、同5662(商品名;セラニーズコーティング(株)製)などの環状脂肪族エポキシ樹脂;エポライト100MF(共栄社油脂化学工業(株)製)、エピオールTMP(日本油脂(株)製)などの脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0047】これらのラジカル重合性を有さない化合物は、アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂[A]100重量部に対して、好ましくは1から50重量部の量で用いられる。

【0048】感放射線性樹脂組成物が含有してもよいその他の成分

本発明に係る感放射線性樹脂組成物は、感度をさらに向上させる目的で、1,2-キノンジアジド化合物に対する増感剤を含んでもよい。このような増感剤としては、例えば2H-ピリド-3,2-b)-1,4-オキサジン-3(4H)-オン類、10H-ピリド-3,2-b)-1,4-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン

類、マレイミド類などが好ましく挙げられる。上記増感剤は、1,2-キノンジアジド化合物〔B〕100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは10重量部以下の量で必要に応じて用いられる。

【0049】さらに本発明の感放射線性樹脂組成物は、ストリーション（塗布すじあと）の防止、現像性の向上などの目的で、界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F172、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）などのフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、ポリフロ-No. 57、同95（共栄社油脂化学工業（株）製）などの（メタ）アクリル酸共重合体系界面活性剤が挙げられる。

【0050】上記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、2重量部以下、好ましくは1重量部以下の量で必要に応じて用いられる。本発明の感放射線性樹脂組成物は、耐熱性、耐薬品性を向上する目的で潜在性酸発生剤を配合することもできる。本発明で用いられる潜在性酸発生剤は、加熱により酸を発生するカチオン重合触媒であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩が用いられる。中でも、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩が好ましい。

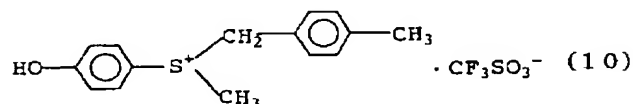
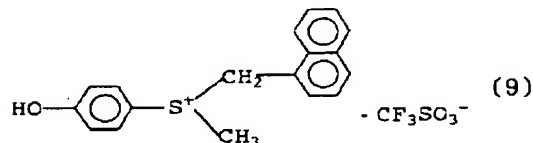
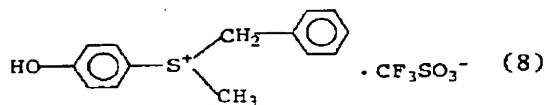
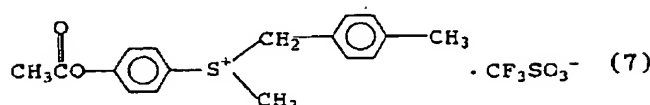
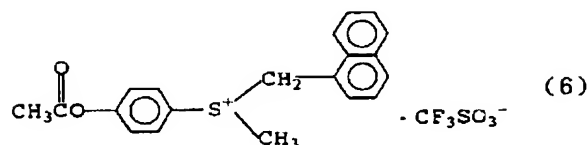
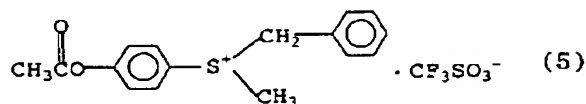
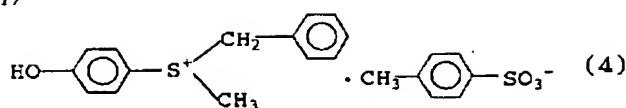
【0051】上記スルホニウム塩の具体例としては、例えば4-アセトフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-（ベンジルオキシカルボニルオキシ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-（ベンゾイルオキシ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-（ベ

ンゾイルオキシ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのアルキルスルホニウム塩；ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートなどのベンジルスルホニウム塩；

【0052】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートなどのジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどの置換ベンジルスルホニウム塩；下記式（4）～（10）で示されるスルホニウム塩が挙げられる。

【0053】

【化4】



【0054】上記ベンゾチアゾニウム塩の具体例としては3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどのベンジルベンゾチアゾリウム塩が挙げられる。

【0055】これらのうち、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフ

ルオロアンチモネートなどが好ましく用いられる。これらの市販品としては、サンエイドS I-L 85、同S I-L 110、同S I-L 145、同S I-L 150、同S I-L 160（三新化学工業（株）製）などが挙げられる。

【0056】これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。その他、本発明の感放射線性樹脂組成物は、基板との密着性を向上させる目的で、密着助剤を含んでもよい。このような密着助剤としては、官能性シランカップリング剤などが挙げられる。該官能性シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。該密着助剤の使用割合は、樹脂[A]成分100重量部に対して、通常、20重量部以下、好ましくは0.05~10重量部、特に好ましくは1~10重量部であ

る。さらに本発明に係る感放射線性樹脂組成物は、必要に応じて帯電防止剤、保存安定剤、消泡剤、顔料、染料などを含んでいてもよい。

【0057】感放射線性樹脂組成物の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の各成分を均一に混合することによって容易に調製することができ、通常、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば、樹脂[A]を溶媒に溶解し、この溶液に1,2-キノンジアジド化合物[B]および架橋剤[C]および必要に応じて他の成分を所定の割合で混合することにより、溶液状態で感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

【0058】該溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；

【0059】ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒が挙げられる。N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの溶媒を用いることもできる。

【0060】これらの溶媒のうち、溶解性および塗膜の

形成のしやすさから、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類およびエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類が好ましく用いられる。

【0061】本発明の感放射線性樹脂組成物は、固形分濃度が好ましくは10~40重量%となるように溶媒に溶解された溶液として被塗布物に塗布される。また、上記のように調製された感放射線性樹脂組成物溶液は、孔径が0.5μm程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。このように調製された感放射線性樹脂組成物溶液は、長期間の貯蔵安定性にも優れる。

【0062】感放射線性樹脂組成物の使用方法

本発明の感放射線性樹脂組成物溶液は、基板表面に塗布され、加熱により溶媒の除去を受けることによって、塗膜を形成することができる。基板表面への感放射線性樹脂組成物溶液の塗布方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。次いでこの塗膜は、加熱（プレバーク）される。加熱することによって、溶剤が揮発し、流動性のない塗膜が得られる。加熱条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常60~120℃で10~600秒間程度である。

【0063】次に加熱された塗膜に所定パターンのマスクを介して放射線を照射した後、現像液により現像し、不要な部分を除去する。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミンなどの第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどの第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、N-メチルピロリドンなどの第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどの第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどの環状アミン類のアルカリ類からなるアルカリ水溶液を用いることができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤などを適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0064】現像時間は、通常30~180秒間である。また現像方法は液盛り法、ディッピング法などのいずれでもよい。現像後、流水洗浄を30~90秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、基板上の水分を除去し、パターン状被膜が形成される。そ

の後このパターン状被膜に、高圧水銀灯などによる放射線を全面照射し、パターン状被膜中に残存する1,2-キノンジアジド化合物を完全に分解させる。続いて、ホットプレート、オープンなどの加熱装置により、所定温度、例えば150~250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5~30分間、オープン中では30~90分間加熱処理をすることによって、パターン状架橋被膜を得ることができる。

【0065】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。実施例中「部」は「重量部」を意味する。

【0066】合成例1

単量体としての下記式(11)

【0067】

【化5】



【0068】で表される8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン250部、1-ヘキセン180部およびトルエン750部を、窒素置換した反応容器に仕込み、60℃に加熱した。これに、トリエチルアルミニウム(1.5モル/1)のトルエン溶液0.62部、tert-C₄H₉OH/CH₃OHで変性(tert-C₄H₉OH/CH₃OH/W=0.35/0.3/1;モル比)したWCl₆溶液(濃度0.05モル/1)3.7部を加え、80℃で3時間加熱攪拌して、開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は90%であり、重合体の重量平均分子量は17,000であった。

【0069】得られた重合体溶液4,000部をオートクレーブに入れ、これにRuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]30.48部を加え、水素ガス圧を100Kg/cm²反応温度165℃の条件で3時間加熱攪拌した。得られた反応溶液を冷却した後、水素ガスを放圧し、水素添加重合体溶液(b)を得た。こうして得られた水素添加重合体を大量のメタノール中に注いで、重合体を凝固させた。こうして得られた水素添加重合体の水素化率は実質上100%であった。得られた水素添加重

合体100部、N-メチルピロリドン100部、プロピレングリコール500部、水酸化カリウム(85%)84.5部を反応器に仕込み190℃で4.5時間加熱攪拌した。得られた反応溶液を大量の水、テトラヒドロフランおよび塩酸の混合溶液に注いで加水分解物を凝固させた。凝固ポリマーを水洗、乾燥して加水分解重合体(A-1)を得た。得られた加水分解重合体の加水分解率は95%であった。

【0070】合成例2

10 単量体として8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンと5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンとの混合物(80/20(モル比))を用いたこと以外は合成例1と同様にして開環重合反応、水素添加反応、加水分解を行い加水分解重合体(A-2)を得た。

合成例3

単量体として8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンとビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンとの混合物(80/20(モル比))を用いたこと以外は合成例1と同様にして開環重合反応、水素添加反応、加水分解を行い加水分解重合体(A-3)を得た。

【0071】合成例4

1-ヘキセンを60部とした以外は合成例1と同様にして開環重合反応、水素添加反応、加水分解を行い加水分解重合体(A-4)を得た。

合成例5

加水分解時間を1.5時間とした以外は合成例1と同様にして開環重合反応、水素添加反応、加水分解を行い加水分解重合体(A-5)を得た。合成例1から5における重合転化率、重量平均分子量、加水分解率を表1に示した。合成例1から5における水素添加重合体の水素化率は実質上100%であった。重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)(東ソー(株)製HLC-8020)を用いて測定したポリスチレン換算分子量である。

【0072】

【表1】

23	重合転化率 (%)	重量平均分子量	24 加水分解率 (%)
合成例 1	90	17,000	95
合成例 2	89	13,000	97
合成例 3	95	21,000	93
合成例 4	94	41,000	95
合成例 5	90	17,000	75

【0073】感放射線性樹脂組成物の調製

実施例 1

合成例 1 で得られた加水分解重合体 (A-1) 100 重量部と、溶剤としてシクロヘキサノン 550 部、1,2-キノンジアジド化合物として 1,1,3-トリス (2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル-3-フェニル) プロパン (1 モル) と 1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸クロリド (1.9 モル) との縮合物 ([B-1]) 20 重量部および架橋剤として CYME L300 25 部と接着助剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 5 部と界面活性剤としてメガファック F172 (大日本インキ化学工業 (株) 製) 0.05 部を混合し溶解させた後、孔径 0.45 μm のミリポアフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。

【0074】〔塗膜の形成〕シリコン基板上にスピナーを用いて、得られた上記樹脂組成物溶液を塗布した後、90℃で 120 秒間ホットプレート上でプリベークして膜厚 3.0 μm の塗膜を形成した。

〔放射線照射処理、および現像処理〕得られた塗膜に所定のパターンのマスクを介して、365 nm における光強度が 5 mW/cm² である紫外線を空气中で 40 秒間照射した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.3 重量%水溶液により 25℃で 60 秒間現像処理を行った後、超純水で 1 分間リンス処理し、ポジ型のパターンを形成させた。その後、全面に 365 nm における光強度が 5 mW/cm² である紫外線を空气中で 60 秒間照射した。

【0075】〔ポストベーク〕このパターンが形成されたシリコン基板をホットプレート上で 200℃で 30 分間加熱することにより、パターンのポストベークを行い、パターン状薄膜を形成したシリコン基板を得た。

誘電率の測定

室温、10 KHz の条件で測定した。結果を表 1 に示す。

〔耐熱寸法安定性の評価〕パターン状薄膜を形成したシリコン基板を 220℃のオーブンをを用いて 60 分間加熱した後、パターン状薄膜の膜厚変化を測定した。加熱後の膜厚が、加熱前の膜厚の 95%を超える場合を○、9

0~95%の範囲にある場合を△、90%未満の場合を×とした。結果を表 2 に示す。

【0076】〔平坦性の評価〕シリコン基板の代わりに、1.0 μm の段差を有するシリコン酸化膜基板を用いたこと以外は、前記と同様にしてパターン状薄膜を形成し、接触式の膜厚測定器を用いて、パターン状薄膜の段差を測定し、段差の最大値が 5%未満である場合を○とし、5%以上である場合を×とした。結果を表 2 に示す。

〔透明性の評価〕シリコン基板の代わりにガラス基板「コーニング 7059 (コーニング社製)」を用いた以外は上記と同様にしてパターン状薄膜を形成したガラス基板を得た。次いで、得られたガラス基板の透過率を分光光度計「150-20 型ダブルビーム (日立製作所製)」を用いて 400~800 nm の波長で測定した。このとき最低透過率が 90%を超える場合を○、90%未満である場合を×とした。結果を表 2 に示す。

【0077】〔耐熱変色性の評価〕パターン状薄膜を形成したガラス基板を 220℃のオーブンを 60 分間加熱した後、このガラス基板の透過率を分光光度計「150-20 型ダブルビーム」を用いて 400~800 nm の波長で測定し、加熱処理後における透過率の変化を求めた。透過率の変化率が 5%未満の場合を○、5~10%の範囲にある場合を△、10%を超える場合を×とした。結果を表 2 に示す。

〔耐溶剤性の評価〕パターン状薄膜を形成したガラス基板を 70℃中のジメチルスルフォキシド中に 15 分間浸漬し、膜厚変化を測定した。10%以下の膜厚変化を○、10%を超える場合を△、膨潤が大きく、基板から剥がれてしまう状態を×とした。結果を表 2 に示す。

【0078】実施例 2

実施例 1 において、加水分解重合体を (A-2) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜及び加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表 2 に示す。

実施例 3

実施例 1 において、加水分解重合体を (A-3) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜及び加熱硬化膜の形成ならびに評

価を行った結果を表2に示す。

【0079】実施例4

実施例1において、加水分解重合体を（A-4）に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜及び加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

実施例5

実施例1において、加水分解重合体を（A-5）に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜及び加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

【0080】実施例6

実施例1において、1,2-キノンジアジド化合物を4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール（1モル）と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド（2モル）との縮合物に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜及び加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

実施例7

*

	誘電率	耐熱寸法安定性	平坦性	透明性	耐熱変色性	耐溶剤性
実施例1	2.78	○	○	○	○	○
実施例2	2.85	○	○	○	○	○
実施例3	2.72	○	○	○	○	○
実施例4	2.80	○	○	○	○	○
実施例5	2.80	○	○	○	○	○
実施例6	2.77	○	○	○	○	○
実施例7	2.78	○	○	○	○	○
実施例8	2.91	○	○	○	○	○
実施例9	2.81	○	○	○	○	○

【0083】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物によれば、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性などの

*実施例1において、1,2-キノンジアジド化合物を2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン（1モル）と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド（2.6モル）との縮合物に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜及び加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

【0081】実施例8

実施例1において、架橋剤をエピコート828に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜及び加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

実施例9

実施例1において、さらにサンエイドSIL150（三新化学工業（株）製）（3部）を加え、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。塗膜及び加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った結果を表2に示す。

【0082】

20 【表2】

諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01L 21/027
21/768

識別記号

FI

H01L 21/30
21/90

502R
S

(72) 発明者 遠藤 昌之
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成16年10月7日(2004.10.7)

【公開番号】特開平10-307388

【公開日】平成10年11月17日(1998.11.17)

【出願番号】特願平9-115846

【国際特許分類第7版】

G 0 3 F 7/022

C 0 8 F 2/46

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/033

G 0 3 F 7/039

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/768

【F I】

G 0 3 F 7/022

C 0 8 F 2/46

G 0 3 F 7/004 5 0 3 Z

G 0 3 F 7/033

G 0 3 F 7/039 5 0 1

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

H 0 1 L 21/90 S

【手続補正書】

【提出日】平成15年9月25日(2003.9.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】感放射線性樹脂組成物、層間絶縁膜およびその製造法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

[A] アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂、

[B] 1,2-キノンジアジド化合物 および

[C] 樹脂[A]と反応して樹脂[A]間に架橋を形成しうる官能基を有する架橋剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】

層間絶縁膜形成用である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】

(1) 請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、

(2) 工程(1)で形成された塗膜をプレバークする工程、

(3) 工程(2)でプレバークされた塗膜に所定パターンを介して放射線を照射する工程

(4) 工程 (3) で得られた塗膜をアルカリ水溶液で現像する工程、
(5) 工程 (4) で得られたパターン状被膜の全面に放射線を照射する工程 および
(6) 工程 (5) で得られたパターン状被膜を加熱する工程、
からなることを特徴とする層間絶縁膜の製造法。

【請求項 4】

請求項 3 の方法により製造された層間絶縁膜。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物、層間絶縁膜およびその製造法に関する。さらに詳しくは、電子部品に用いられる保護膜などを形成するための材料として、または層間絶縁膜、特に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの層間絶縁膜を形成するための材料として好適な低誘電性の感放射線性樹脂組成物、その組成物から層間絶縁膜を製造する方法および製造された層間絶縁膜に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、絶縁性、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性などの諸性能に優れるとともに、低誘電性に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、感光性、感光後のアルカリ水溶液による現像性、得られる膜の耐熱性、耐溶剤性および透明性を良好に維持しつつ、得られる膜の低誘電化を図るという困難な問題を克服して、上記の如き本発明の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、本発明の上記感放射線性樹脂組成物から上記の如き優れた諸性能を備えた層間絶縁膜を製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記層間絶縁膜を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

【発明を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、

〔A〕アルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂、

〔B〕1,2-キノンジアジド化合物および

〔C〕樹脂〔A〕と反応して樹脂〔A〕間に架橋を形成しうる官能基を有する架橋剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 2 に、

(1) 本発明の上記感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、

(2) 工程 (1) で形成された塗膜をプレバークする工程、

(3) 工程(2)でプレベークされた塗膜に所定パターンを介して放射線を照射する工程

(4) 工程(3)で得られた塗膜をアルカリ水溶液で現像する工程、

(5) 工程(4)で得られたパターン状被膜の全面に放射線を照射する工程 および

(6) 工程(5)で得られたパターン状被膜を加熱する工程、

からなることを特徴とする層間絶縁膜の製造法によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、本発明の上記製造法により形成された層間絶縁膜によって達成される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

[塗膜の形成]

シリコン基板上にスピナーを用いて、得られた上記樹脂組成物溶液を塗布した後、90℃で120秒間ホットプレート上でプレベークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。

[放射線照射処理、および現像処理]

得られた塗膜に所定のパターンのマスクを介して、365nmにおける光強度が5mW/cm²である紫外線を空気中で40秒間照射した。

次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.3重量%水溶液により25℃で60秒間現像処理を行った後、超純水で1分間リンス処理し、ポジ型のパターンを形成させた。その後、全面に365nmにおける光強度が5mW/cm²である紫外線を空気中で60秒間照射した。